



(2,000円)

優先権主張

国名 アメリカ合衆国
出願 1971年6月28日
出願番号 157625

請

②特願昭 47-55695 ①特開昭 48-15059

④3 公開昭48.(1973) 2.26 (全4頁)

審査請求 有

特 許 願 (3)

昭和47年6月6日

①9 日本国特許庁

公開特許公報

庁内整理番号

⑤2 日本分類

5224 57
6466 57
6843 48

69 G4
62 C0
62 C6

1.発明の名称

ボジティブ型エポキシ・フォトレジスト誘電体

2.発明者

住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州エンディコット、グッチ・
氏 名 ミカエル・ジェイ・カネastro (他1名)

3.特許出願人

住 所 アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アモック (番地なし)
名 称 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
(709)
代表者 ジェイ・エイチ・グレイデー
住 所 アメリカ合衆国

4.代理人

住 所 東京都港区六本木三丁目2番12号
日本アイ・ビー・エム株式会社
Tel (代表) 586-1111
氏 名 弁理士 小 野 廣 司
(6454)

5.添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1通表紙 1枚採清
- (2) 図 面 1通表紙 1枚採清
- (3) 委任状及訳文 各1通
- (4) 優先権証明書及訳文 各1通
- (5) 出願審査請求書 1通

47 055695

明 細 書

1.発明の名称 ボジティブ型エポキシ・フォトレジスト誘電体組成物

2.特許請求の範囲

800乃至2000のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂と、アミン硬化剤と、ハロゲン化無水物と、ハロゲン化炭化水素溶剤とを含むボジティブ型エポキシ・フォトレジスト誘電体組成物。

3.発明の詳細な説明

プリント回路の製造に於ては、レジストとして同様に誘電材としても使用され得る材料を用いることが望ましい場合がしばしばある。例えば、多層回路に於ては、現在用いられているドリリング操作でなく従来のフォトレジスト技術を用いることにより2つのレベルの回路の間に相互接続開孔を形成しそして同時に誘電体被膜を付着し得ることが望ましい。露光されると所定の溶剤に対して露光領域が可溶となりそして非露光領域は不溶である材料即ちボジティブ型のレジスト材料で回路

が被覆される技術が開発されている。この材料は又、フォトレジスト材料を除きそして回路板を誘電材で被覆する従来の工程を必要とせずに次の回路がその上に付着され得る様に良好な誘電材でもあることが望ましい。

Shipley の AZ-1350、AZ-119、Eastman Kodak KAR-3 (商品名) の如き一般に市販されているボジティブ型のフォトレジスト組成物が多数存在しているが、これらの材料はいずれもプリント回路の製造に適した誘電材ではないことが解つた。

本発明は良好な誘電材であるボジティブ型のエポキシ・フォトレジスト組成物に係り、更に具体的に云えば、エポキシ樹脂と、アミン硬化剤と、ハロゲン化無水物 (halogenated anhydride) 硬化剤と、そしてハロゲン化炭化水素を含む組成物に係る。

従来の技術に於て、米国特許 3042125 号明細書は N-ビニル化合物と、塩素及び若しくは臭素を含む有機化合物と、そして無機炭素化合

物とから成る感光性写真組成物について開示している。この特許による組成物は露光されてネガティブ型のフォトレジストを生じる。しかしながら、この特許は転写技術によりポジティブ型の像が得られることについて開示している。

米国特許第3042518号明細書は主として、溶剤、樹脂又はプラスチック基材、N-ビニル化合物、有機ハロゲン化合物、及び無機炭素化合物が組合わされている感光性組成物について開示している。

米国特許第3295974号明細書はネガティブ型のフォトレジストを得るため感光性エポキシ材料を使用することについて開示している。

上記の技術はいずれも、アミン及び無水物硬化剤が含まれそして無水物が紫外線に対して露光されると硬化を妨げる様に働くポジティブ型の感光性エポキシ樹脂組成物については何ら示唆は提案していない。

本発明に於て、エポキシ樹脂からポジティブ型のフォトレジストが製造され得ることが発見され

(5)

成し、それから従来の無電氣めつき及び金属めつき技術を用いて導電性相互接続体を形成することが出来る。

従つて、本発明の目的は新規なポジティブ型のエポキシフォトレジスト組成物を提供することである。

更に、本発明の他の目的はプリント回路の製造に於て誘電体としても働き得るポジティブ型のエポキシ・フォトレジスト組成物を提供することである。

本発明の上記目的は、ハロゲン化炭化水素中に溶解されたエポキシ樹脂及びアミンを含む第一組成物と、固体の又はハロゲン化炭化水素中に溶解されたハロゲン化無水物を含む第二組成物との2つの部分から成る組成物を形成することによつて達成される。使用される直前に、第二組成物が第一組成物中に添加される。

本発明の好実施例に於ては、高分子量のエポキシ樹脂が使用される。本発明に於て有用な一般に市販されている樹脂の例を幾つか次に示す。

(5)

特開昭48-15059(2)

た。樹脂がハロゲン化炭化水素中に溶解され、それにアミン硬化剤及びハロゲン化無水物が添加される。この組成物は、ハロゲン化炭化水素溶剤中に溶解された、約800乃至約2000のエポキシ当量を有する乾燥されたエポキシ樹脂約5乃至約30重量部(100重量部に対して)と、アミン約2.0乃至約10.0重量部と、そしてハロゲン化無水物約1.0乃至約5.0重量部(アミン及び無水物の両者については乾燥樹脂の重量に基いて)とを含む。溶剤の量は所望の粘度即ち所望の被覆の厚さに応じて変化する。

熱硬化性の誘電材中にポジティブ型の像を形成しようとするこの方法は電子回路の分野に於て広範に適用される。この組成物は、保護膜として使用される他に、多層回路に於て感光性ポジティブ型エポキシ樹脂が最終的に永久的誘電材として使用される大きな潜在的可能性を有している。従来の様に金属層を相互接続するために機械的ドリリングによつて開孔を形成する代りに、適当なマスクを用いて穏やかな有機溶剤で溶解して開孔を形

(4)

(a) Dow Chemical Co. 製の Dow Epoxy Resin - 664 (商品名) (エピクロロヒドリン及びビスフェノールAのジグリシジル・エーテル)、半固体、粘度 (Gardner) R-V @ 25°C、エポキシ当量 875-975。

(b) Dow Epoxy Resin - 667 (商品名) (エピクロロヒドリン及びビスフェノールAのジグリシジル・エーテル)、半固体、粘度 (Gardner) Y-Z (Dowanol DB中に於て40%、@ 25°C)、エポキシ当量 1600-2000。

及び、次の如き他のエポキシ：

- (1) 他のエピクロロヒドリン及びビスフェノールAのジグリシジル・エーテル
- (2) フェノール-フォルムアルデヒドのポリグリシジル・エーテル
- (3) ノボラック (エポキシ化ノボラック)
- (4) テトラブリンシドキシ・テトラフェニルエタシ

(6)

(5) レゾルシノールのジグリシジル・エーテル硬化剤として使用される特定のアミンは、メチレン・ジアニリン、フェニレン・ジアミン、ジアミノ・ジフェニル・スルホン、ジエチレン・トリアミン、トリエチレン・テトラ・アミンの如き任意の数のアミノ化合物から選択され得る。芳香族アミンが好ましい。アミンは組成物中に乾燥樹脂100gに対して約2.0乃至約10gの量で含まれる。

本発明に於て使用される溶剤はハロゲン化炭化水素から選択される。好ましい溶剤は、二塩化メチレン、クロロフォルム、二塩化エチレン、二臭化メチレン、ブロモフォルム、及び二臭化エチレン並びにそれらの混合物から選択される。使用される溶剤の量はこの分野の専門家により容易に決定される。それは、所望の粘度及び所望の被膜の厚さに依存する。

適当な無水物は、無水塩素酸 (chlorosulfonic anhydride)、ジクロル無水マレイン酸、テトラブロム無水フタル酸、ジクロル無水シトラコ

(7)

硬化を予め行うことが望ましい場合もある。無水物の添加後、溶液は約3日間安定であることが解つた。

溶液の粘度は適当な被膜の厚さに対して調節され得る。溶液は噴霧又は浸漬或はローラにより被覆され得る。

プリント回路の製造に於て、エポキシ組成物は一般的に銅の基板上に被覆され、空気乾燥され、約30乃至約60cmの距離で200ワットの水銀蒸気灯からの紫外線に対して所定のパターンに露光される。露光時間は被膜の厚さに応じて約5乃至約30分間である。例えば、被膜の厚さが0.015mm(0.5ミル)である場合、露光時間は約3分間であり、約0.076mm(3.0ミル)である場合は、露光時間は30分間である。紫外線による露光後、エポキシ被膜の非露光領域を熱的に硬化させて不溶性にするため、被膜が炉中に於て60乃至約80℃で約5分間乃至約1時間の間(この場合も被膜の厚さに応じて)ベークされる。露光された領域は可溶性のままであり、前述の如き溶

(9)

特開 昭48-150593

ン酸、テトラクロル無水フタル酸の如きハロゲン化無水物、及び無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸のハロゲン化誘導体の中から選択される。それらは乾燥樹脂100gにつき約1.0乃至約5.0gの量でエポキシ・アミン溶液に添加される。典型的な組成を次に示す。

部分 I

エポキシ樹脂	100 g
クロロフォルム	100 g
二塩化メチレン	100 g
メチレン・ジアニリン	2.5 g

部分 II

無水塩素酸	5.0 g
-------	-------

部分 I の溶液は冷やされると長時間に亘つて安定であることが解つた。エポキシ樹脂の分子量に近して、露光そして像を現像する前の熱的硬化を最適化するため、部分 II を添加する前に部分 I の

(8)

適当な溶剤を用いて現像される。溶剤による現像は紫外線による露光と現像前の硬化の程度に応じて約30秒間乃至約5分間に亘り得る。この方法により、100本の線/mm迄の良好な解像力を有するポジティブ型の像が達成される。

次に、プリント回路板の製造に於ける本発明の特定の実施例を示す。

実 施 例 I

銅で被覆されたボードが次の組成物で浸漬により被覆される。

Dow Epoxy Resin - 667	100 g
クロロフォルム	100 g
二塩化メチレン	100 g
フェニレン・ジアミン	2.5 g
無水塩素酸	5.0 g

銅で被覆されたカードには厚さ約0.025mm(1.0ミル)のエポキシ被膜が付着された。それから、約3500Å又はそれ以下の波長を有する紫外線に対して約3分間所定のパターンに露光され

(10)

る。それから、その試料が炉中に置かれて60℃で約5分間加熱され、それから二塩化メチレン中に浸漬されることによりポジティブ型の像が現像される。それから、現像された像が従来の技術により剥でめつきされ得る。

実 施 例 Ⅰ

銅で被覆されたボードが次の組成物で樹脂により被覆される。

Dow Epoxy Resin - 664	100 g
クロロフォルム	100 g
二塩化メチレン	100 μ
フェニレン・ジアミン	2.5 μ
無水塩素酸	5.0 g

この様にして被覆されたカードは実施例Ⅰの場合の様に処理されて同様な結果が得られた。

実 施 例 Ⅱ

前述のエポキシ材料、アミン、及びハロゲン化

(11)

6.前記以外の発明者又は代理人

(i)発 明 者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州ビンガムトン、
エム・アール97、ハーディング・レイン3番地

氏名 ミカエル・テイ・オリニク

特開第48-15059(4)
無水物を用いて他の組成が試みられた。それらの各組成は実施例Ⅰ及びⅡに於て得られた像と同様なポジティブ型の像を生じた。

反応の機構は充分には解明されていないが、無水塩素酸が紫外線により露光された領域に於ける熱的硬化を妨げるものと考えられる。光分解されると、無水塩素酸は少量のHClを放出しそしてこのHClがアミン硬化剤とともに塩を形成するものと考えられ、アミンの塩は熱的硬化に対して反応性がより小さい。その結果、紫外線に対して露光された領域と非露光領域との溶解度に差違が生ずる。もう一つの可能性は、光分解された領域に於てエポキシド基とHCl又は無水塩素酸との間に反応が生じて熱的硬化の速度を遅くすることである。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

代理人 弁護士 小 野 廣 司

(12)

■BY WPIDS■

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1973-04155U [04] WPIDS
 TI Positive photolacquer/dielectric compsn - based on epoxide resin, for
 printed circuit mfr.
 DC A21 A89 E19 G06 X12
 PA (IBM) INT BUSINESS MACHINES CORP
 CYC 4
 PI DE 2231297 A (197304)*
 FR 2143706 A (197316)
 GB 1330100 A (197337)
JP 50037531 B 19751203 (197601)
 PRAI US 1971-157625 19710628
 IC H01B017-62
 AB DE 2231297 A UPAB: 19930831
 Compsn. contains (a) epoxide resin with epoxide equivalent weight 800-2000, (b)
 amine hardener and (c) halogenated acid anhydride, dissolved in (d) a
 halo-hydrocarbon solvent. The compsn. is used in the mfr. of printed
 circuits. The conventional steps of removing the photolacquer material
 and coating the circuit with a dielectric material are obviated. In the
 production of laminated circuits, the holes for connecting metallic layers can
 be made using a solvent, instead of by drilling.
 FS CPI EPI
 FA AB
 MC CPI: A05-A01E2; A12-E07; A12-L02; E06-A02; E06-A03; E07-A02; E10-A10;
 E10-B01A; E10-B01B; E10-B04B; G06-D04; G06-D06; G06-F03

③ Int. Cl.².

G 03 C 1/71
B 41 D 7/00
G 03 F 7/02
H 01 B 3/40
C 08 L 63/00
C 08 G 59/18
H 05 K 3/06

⑤ 日本分類

103 B 1
116 A 415
62 C 622
59 G 41
25(1) D 7
26(5) K 211.1
26(5) K 211.2

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

庁内整理番号 6906-46

⑪ 特許出願公告

昭50-37531

⑭ 公告 昭和50年(1975)12月3日

発明の数 1

(全4頁)

1

④ ポジティブ型エポキシ・フोटレジスト誘電体組成物

⑮ 特 願 昭47-55695

⑯ 出 願 昭47(1972)6月6日

優先権主張 ⑰ 1971年6月28日 ⑱ アメリカ国 ⑲ 157625

公 開 昭48-15059

⑳ 昭48(1973)2月26日

㉑ 発 明 者 ミカエル・ジェイ・カネスタロ
アメリカ合衆国ニューヨーク州
エンディコット・ダウチ・タウ
ン・ロード同 ミカエル・タイ・オリコク
アメリカ合衆国ニューヨーク州ビ
ンガムトン・エム・アール97
ハーディング・レイン3㉒ 出 願 人 インターナショナル・ビジネス・
マシーンス・コーポレーション
アメリカ合衆国10504 ニュー
ヨーク州アーモンク

㉓ 代 理 人 弁理士 小野貴司

㉔ 特許請求の範囲

1 80.0乃至200.0エポキシ当量を有する
エポキシ樹脂と、アミン硬化剤と、ハロゲン化無
水物と、ハロゲン化炭化水素溶剤とを含むポジ
ティブ型エポキシ・フोटレジスト誘電体組成物。

発明の詳細な説明

プリント回路の製造に於ては、レジストとして
同様に誘電材としても使用され得る材料を用いる
ことが望ましい場合がしばしばある。例えば、多
層回路に於ては、現在用いられているドリリング
操作でなく従来のフोटレジスト技術を用いるこ
とにより2つのレベルの回路の間に相互接続開孔
を形成しそして同時に誘電体被膜を付着し得るこ
とが望ましい。露光されると所定の溶剤に対して

2

露光領域が可溶となりそして非露光領域は不溶で
ある材料即ちポジティブ型のレジスト材料で回路
が被覆される技術が開発されている。この材料は
又、フोटレジスト材料を除去しそして回路板を
誘電材で被覆する従来の工程を必要とせず次の
回路がその上に付着され得る様に良好な誘電材で
もあることが望ましい。

ShipleyのAZ-1350、AZ-119、
Eastman Kodak KAR-3(商品名)の如き一
般に市販されているポジティブ型のフोटレジ
スト組成物が多数存在しているが、これらの材料は
いずれもプリント回路の製造に適した誘電材では
ないことが解つた。

本発明は良好な誘電材であるポジティブ型のエ
ポキシ・フोटレジスト組成物に係り、更に具体
的に云えば、エポキシ樹脂と、アミン硬化剤と、
ハロゲン化無水物(halogenated anhydride)硬
化剤と、そしてハロゲン化炭化水素とを含む組成
物に係る。

従来の技術に於て、米国特許第3042125
号明細書はN-ビニル化合物と、塩素及び/若し
くは臭素を含む有機化合物と、そして無機沃素化
合物とから成る感光性写真組成物について開示し
ている。この特許による組成物は露光されてネガ
ティブ型のフोटレジストを生じる。しかしなが
ら、この特許は転写技術によりポジティブ型の像
が得られることについて開示している。

米国特許第3042518号明細書は主として
溶剤、樹脂又はプラスチック基材、N-ビニル化
合物、有機ハロゲン化合物、及び無機沃素化合物
が組合わされている感光性組成物について開示し
ている。

米国特許第3295974号明細書はネガテ
ィブ型のフोटレジストを得るため感光性エポキシ
材料を使用することについて開示している。

上記の技術はいずれも、アミン及び無水物硬化
剤が含まれそして無水物が紫外線に対して露光さ